

明 細 書

排ガス浄化用触媒

技術分野

本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化するための排ガス浄化用触媒に関する。より具体的には、本発明の排ガス浄化用触媒は、排ガス中に含まれる窒素酸化物（ NO_x ）、一酸化炭素（ CO ）、および炭化水素（ HC ）などを効率良く浄化するものである。

背景技術

従来より、排ガス中に含まれる有害物質（ NO_x 、 CO 、 HC など）を浄化するために、いわゆる三元触媒が用いられている。三元触媒は、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質としたものである。この三元触媒は、 NO_x から N_2 への還元反応の触媒として作用し、 CO から CO_2 、あるいは HC から CO_2 および H_2O への酸化反応の触媒として作用する。したがって、三元触媒を用いれば、排ガス中に含まれる NO_x 、 CO 、 HC などの有害物質を浄化できる。

近年においては、三元触媒の活性の向上を図るべく、様々な研究がなされている。その一例として、三元触媒と酸化セリウム（ CeO_2 ）とを共存させた排ガス浄化用触媒がある。 CeO_2 は、いわゆる酸素ストレージ能（OSC）を有している。OSC は、酸素が過剰な環境化では過剰な酸素を吸蔵し、酸素が欠乏した環境化では吸蔵した酸素を放出する能力をいう。たとえば、酸素が過剰な環境下では、還元反応が進行しにくい。 CeO_2 が存在すれば、 CeO_2 が過剰な酸素を吸蔵して酸素濃度を低下させる。このため、上記排ガス浄化用触媒は、酸素濃度が高い排ガスが供給されれば、 CeO_2 が酸素を吸蔵して排ガス中の酸素濃度を低減し、三元触媒による還元反応をも効率良く行える。逆に、上記排ガス浄化用触媒は、酸素濃度が低い排ガスが供給されれば、 CeO_2 が酸素を放出して排ガス中の酸素濃度が上昇し、三元触媒による酸化反応をも効率良く行える。

ところで、自動車用として使用される排ガス浄化用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへ対応する必要がある。したがって、上記排ガス浄化用触媒は、内燃機関が始動した直後のように、内燃機関が十分に暖機されていない比較的低温下においても、排ガスを効率良く浄化する必要がある。このため、上記排ガス浄化用触媒は、低温における高い触媒活性が要求される。そして、内燃機関が始動してから早期に触媒温度を高めて触媒を有効に作用させるべく、上記排ガス浄化用触媒は、床下よりも内燃機関に近いマニバータ位置に搭載される傾向にある。そのため、マニバータ位置に搭載された排ガス浄化用触媒は、実用的には、たとえば900℃以上（場合によっては1000℃以上）の高温に曝されることもある。したがって、上記排ガス浄化用触媒は、高温下における高い耐久性も要求される。

本発明は、低温活性および高温耐久性に優れる排ガス浄化用触媒を提供することをその課題とする。

発明の開示

本発明によれば、耐熱性支持担体上に第1被覆層が形成され、この第1被覆層上に第2被覆層が形成された排ガス浄化用触媒であって、第1被覆層は、パラジウムが担持されたアルミナを含んでおり、第2被覆層は、プラチナおよびロジウムが共存担持されたCe-Zr系複合酸化物と、この複合酸化物とは組成が異なるとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたZr-Ce系複合酸化物と、を含んでいることを特徴とする、排ガス浄化用触媒が提供される。

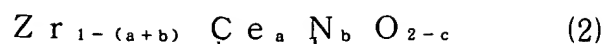
本発明の好ましい実施の形態においては、Ce-Zr系複合酸化物は、下記一般式(1)、



で表され、かつ、

式(1)において、Mは希土類元素（CeおよびZrを除く）またはアルカリ土類金属元素であり、zはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0 < 1 - (x + y) < 1.0$ 、 $0 < x < 0.55$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ であり、

Zr-Ce系複合酸化物は、下記一般式(2)、



で表され、かつ、

式(2)においては、Nは希土類元素（CeおよびZrを除く）またはアルカリ土類金属元素であり、zはNの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.55 \leq 1 - (a + b) < 1.0$ 、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ である。

本発明の好ましい実施の形態においては、第2被覆層の表層部にはさらに、プラチナおよびロジウムが共存担持されている。

本発明の好ましい実施の形態においては、第2被覆層の表層部にはさらに、プラチナおよびロジウムのうちの一方が単独担持されている。

本発明の好ましい実施の形態においては、第1被覆層にはさらに、無機酸のバリウム塩が含まれている。

本発明の好ましい実施の形態においては、第1被覆層におけるアルミナ量およびパラジウム量は、それぞれ耐熱性支持担体1リットル当たり、30～100gおよび0.5～8.0gである。

本発明の好ましい実施の形態においては、Ce-Zr系複合酸化物に対するプラチナおよびロジウムの総担持量は、耐熱性支持担体1リットル当たり、0.3～3.0gであり、Zr-Ce系複合酸化物に対するプラチナおよびロジウムの総担持量は、耐熱性支持担体1リットル当たり、1.0～3.0gである。

本発明の好ましい実施の形態においては、第2被覆層の表層部におけるプラチナおよびロジウムの総担持量は、耐熱性支持担体1リットル当たり、0.05～2.0gである。

本発明の好ましい実施の形態においては、第1被覆層にはさらに、貴金属が担持されていないCe-Zr系複合酸化物が含まれている。

本発明の好ましい実施の形態においては、第2被覆層にはさらに、貴金属が担持されていないアルミナが含まれている。

図面の簡単な説明

図1は、各実施例および比較例の耐久試験を説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の排ガス浄化用触媒は、耐熱性支持担体上に第1被覆層が形成され、この第1被覆層上に第2被覆層が形成されている。

第1被覆層は、パラジウム（Pd）を担持したアルミナ（ Al_2O_3 ）を含んでいる。

第2被覆層は、プラチナ（Pt）およびロジウム（Rh）を共存担持したCe-Zr系複合酸化物と、この複合酸化物とは組成が異なるとともに、PtおよびRhを共存担持したZr-Ce系複合酸化物と、を含んでいる。

上記排ガス浄化用触媒は、第1被覆層に Al_2O_3 が担持された状態でPdを含んでいる。Pdは低温活性に優れるから、上記排ガス浄化用触媒は低温排ガス、特にHCを良好に浄化することができる。アルミナは高温耐熱性に優れるから、 Al_2O_3 に担持したPdは、高温でも安定化する。第2被覆層よりも内層にある第1被覆層にPdを含んでいれば、Pdの活性を低下させる排ガス中の被毒成分の影響を低減させることができる。

このように、上記排ガス浄化用触媒は低温活性に優れるから、上記排ガス浄化用触媒を用いれば、内燃機関が十分に暖機されていない段階においても、HCなどを含む低温排ガスを十分に浄化することができる。

上記排ガス浄化用触媒は、第2被覆層にCe-Zr系複合酸化物およびZr-Ce系複合酸化物を含んでいる。Ce-Zr系複合酸化物およびZr-Ce系複合酸化物は、熱安定性に優れ、高いOSCを有する担体である。Ce-Zr系複合酸化物およびZr-Ce系複合酸化物のそれぞれには、PtおよびRhが共存担持された状態で含まれている。PtおよびRhは、高温において比較的に高い触媒活性を発揮する。このため、上記排ガス浄化用触媒は、高い熱安定性を有するとともに、高温排ガスに対しても高い触媒活性を発揮する。

上記排ガス浄化用触媒では、RhとPtとは、第2被覆層において同一担体上に共存している。これは、PtとRhとは相性が良いためである。一方、Pdは、RhやPtとは別の担体に担持され、しかも第1被覆層に存在している。これは、PdとRhとは、高温では合金となりやすく、各々の特性を損なうために触媒と

しては相性が悪いからである。

本発明で使用する耐熱性支持担体としては、コージュライト、ムライト、 α -アルミナ、金属（たとえばステンレス鋼）などからなり、多数のセルが形成されたハニカム担体が挙げられる。

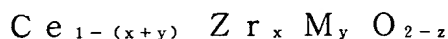
第1被覆層における Al_2O_3 量およびPd量は、それぞれ耐熱性支持担体1リットル（見掛け体積）当たり、30～100gおよび0.5～8.0g（以後「g/cat」と示す）とするのが好ましい。第1被覆層におけるPd量は、0.5～2.0gとするのがさらに好ましい。

本発明の排ガス浄化用触媒では、第1被覆層に無機酸のバリウム塩を含んでいてもよい。この構成では、Ba塩を添加することによる効果によっても、Pdの活性低下をより有効に抑制することができる。

本発明で使用する無機酸のBa塩としては、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）や硝酸バリウム（ BaNO_3 ）などが挙げられる。

本発明の排ガス浄化用触媒では、第1被覆層に貴金属を担持していない耐熱性無機酸化物を含んでいてもよい。本発明で使用する耐熱性無機酸化物としては、 Al_2O_3 、 CeO_2 、Ce-Zr系複合酸化物、 ZrO_2 、Zr-Ce系複合酸化物、 SiO_2 、 TiO_2 、MgOなどが挙げられる。例示した耐熱性無機酸化物のうち、Ce-Zr系複合酸化物が最も好ましく使用される。第1被覆層における耐熱性無機酸化物の量は、通常、0～60g/catとされる。

第2被覆層のCe-Zr系複合酸化物は、下記一般式



で表されるものが使用される。この式においては、Mは希土類元素（CeおよびZrを除く）またはアルカリ土類金属元素であり、zはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表している。Ce-Zr系複合酸化物におけるCeの原子割合は $0.25 \leq 1-(x+y) < 1.0$ 、Zrの原子割合は $0 < x < 0.55$ 、Mの原子割合は $0 \leq y \leq 0.2$ とするのが好ましい。Ce-Zr系複合酸化物におけるCeおよびZrの原子割合は、さらに好ましくは、 $0.35 \leq 1-(x+y) \leq 0.55$ 、 $0.4 \leq x < 0.55$ とされる。

第2被覆層のZr-Ce系複合酸化物は、下記一般式



で表されるものが使用される。この式においては、Nは希土類元素（CeおよびZrを除く）またはアルカリ土類金属元素であり、zはNの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表している。Zr-Ce系複合酸化物におけるZrの原子割合は $0.55 \leq 1 - (a + b) < 1.0$ 、Ceの原子割合は $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ とするのが好ましい。Zr-Ce系複合酸化物におけるZrおよびCeの原子割合は、さらに好ましくは、 $0.55 \leq 1 - (a + b) < 0.85$ 、Ceの原子割合は $0.15 \leq a \leq 0.20$ とされる。

ここで、各々の複合酸化物で使用されるCeおよびZr以外の希土類元素としてはPr、Tb、Nd、Y、Laなどが挙げられ、アルカリ土類元素としてはMgあるいはCaなどが挙げられる。

Ce-Zr系複合酸化物あるいはZr-Ce系複合酸化物は、CeO₂とZrO₂とを含んでいる。これらの複合酸化物においては、CeO₂結晶中のCe元素の一部がZr元素で置換固溶され、あるいはZrO₂結晶中のZr元素の一部がCe元素で置換固溶されていることが好ましい。この構成では、CeO₂やZrO₂の粒成長（シンタリング）が抑制され、耐熱性が向上する。同様に、Ce-Zr系複合酸化物あるいはZr-Ce系複合酸化物に希土類元素（Ce元素およびZr元素を除く）またはアルカリ土類元素を複合させれば、これによっても耐熱性が向上する。

Ce-Zr系複合酸化物およびZr-Ce系複合酸化物に対するPtおよびRhの総担持量は、それぞれ0.3～3.0 g/l-catおよび1.0～3.0 g/l-catとするのが好ましい。Ce-Zr系複合酸化物およびZr-Ce系複合酸化物に対するPtおよびRhの総担持量は、それぞれ0.8～2.0 g/l-catおよび1.0～2.5 g/l-catとするのがさらに好ましい。

本発明の排ガス浄化用触媒では、第2被覆層に貴金属を担持していない耐熱性無機酸化物を含んでいてもよい。本発明で使用される耐熱性無機酸化物としては、Al₂O₃、CeO₂、Ce-Zr系複合酸化物、ZrO₂、Zr-Ce系複合酸化物、SiO₂、TiO₂、MgOなどが挙げられる。例示した耐熱性無機酸化物のうち、Al₂O₃が最も好ましく使用される。第2被覆層における耐熱性

無機酸化物の量は、通常、 $0 \sim 8.0 \text{ g/l-cat}$ とされる。

本発明の排ガス浄化用触媒では、第2被覆層の表層部に、PtおよびRhのうちの少なくとも一方を担持させてもよい。PtおよびRhは、これらが共存した状態で第2被覆層の表層部に担持させても、いずれか一方を単独で担持させてもよい。第2被覆層の表層部におけるPtおよびRhの総担持量は、通常、 $0.05 \sim 2.0 \text{ g/l-cat}$ とされる。第2被覆層の表層部におけるPtおよびRhの総担持量は、 $0.05 \sim 1.0 \text{ g/l-cat}$ とするのがさらに好ましい。

PtやRhを第2被覆層の表層部に担持した排ガス浄化用触媒は、応答性良く排ガスを浄化することができる。たとえば、内燃機関が始動した直後に排出される低温の排ガスであっても、それを有効に浄化することができる。

本発明の排ガス浄化用触媒は、たとえば次のようにして製造される。

まず、耐熱性支持担体上に第1被覆層を形成する。

第1被覆層は、所定のスラリーを形成した後、このスラリーを耐熱性支持担体上（コージュライト製のハニカム担体の各セルの内面など）に被覆し、これを電気炉などにおいて 300°C で3時間程度熱処理することによって形成される。

スラリーは、Pdを担持した Al_2O_3 、必要に応じて無機酸のBa塩（ BaSO_4 など）や貴金属を担持していない耐熱性無機酸化物（Ce-Zr系複合酸化物など）を混合したものに、所定量の水分を含ませてボールミルなど粉碎・混合することにより調製される。

Al_2O_3 へのPdの担持は、Pdを含む塩の溶液を調製し、これを Al_2O_3 を含浸させた後に熱処理すればよい。Pd塩の溶液としては、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液などが用いられる。Pd塩の溶液は、約1～20重量%のPd塩を含んでいる。 Al_2O_3 にPd塩を含浸した後の熱処理は、好ましくは約 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で約1～48時間、加えて、約 $350 \sim 1000^\circ\text{C}$ （好ましくは $400 \sim 800^\circ\text{C}$ ）で約1～12時間（好ましくは約2～4時間）焼成することにより行う。

次いで、第1被覆層上に第2被覆層を形成する。

第2被覆層は、所定のスラリーを形成した後に、このスラリーを第1被覆層上に被覆し、これを電気炉などにおいて 300°C で6時間程度熱処理することに

よって形成される。

スラリーは、RhとPtとを共存担持したCe-Zr系複合酸化物およびZr-Ce系複合酸化物のそれぞれ、必要に応じて貴金属を担持していない耐熱性無機酸化物(Al_2O_3 など)を混合したものに所定量の水分を含ませてボールミルなどで粉碎・混合することにより調製される。

Ce-Zr系複合酸化物やZr-Ce系複合酸化物は、公知の方法(共沈法やアルコキシド法など)により所望の組成に調製することができる。

共沈法による各複合酸化物の調製では、まず所定の化学量論比となるようにCe、Zr、必要に応じてアルカリ土類金属元素(CeおよびZrを除く)や希土類元素を含む塩の溶液を調整する。次いで、この塩の溶液にアルカリ性水溶液を加え、Ce、Zr、必要に応じて希土類元素(CeおよびZrを除く)やアルカリ土類金属元素を共沈させる。その後、この共沈物を熱処理することにより複合酸化物が調製される。

希土類元素(セリウムおよびジルコニウムを含む)およびアルカリ土類金属元素の塩としては、硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物、リン酸塩などの無機塩や、酢酸塩、オキシ酢酸塩、シュウ酸塩などの有機塩を挙げることができる。

共沈物を生成させるためのアルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液、炭酸アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などを用いることができる。

アルコキシド法による各複合酸化物の調製では、まずCe、Zr、必要に応じて希土類元素(CeおよびZrを除く)やアルカリ土類金属元素を含む混合アルコキシド溶液を調整する。次いで、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて加水分解させる。その後、この加水分解生成物を熱処理することにより複合酸化物の調整が行われる。

混合アルコキシド溶液のアルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどの他、これらのエチレンオキサイド付加物などが採用される。

なお、これらの方法に用いるZr源としては、一般の工業的用途に用いられる1～3%程度のHfを含んだものでよく、その場合には、本発明ではHf含有分

をZrとみなして組成計算している。

得られた共沈物や加水分解生成物の熱処理は、これらの共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、好ましくは約50～200℃で約1～48時間乾燥し、得られた乾燥物を約350～1000℃、好ましくは400～800℃で約1～12時間焼成することにより行う。

Ce-Zr系複合酸化物やZr-Ce系複合酸化物へのPtやRhの共存担持は、Al₂O₃へのPdの担持と同様にして行われる。PtやRhの共存担持は、たとえばPtおよびRhを含む塩の溶液を調製して、この溶液を複合酸化物を含浸させた後に熱処理すればよい。熱処理の条件は、Al₂O₃へのPd担持の場合と同様とすることができる。

以上により本発明の排ガス浄化用触媒が形成されるが、必要に応じて、第2被覆層の表層部にPtやRhが担持される。第2被覆層の表層部へのPtやRhの担持は、PtやRhを含む塩の溶液を調製して、この溶液を第2被覆層に含浸した後に熱処理することにより行われる。熱処理は、たとえば電気炉などで600℃で3時間程度行われる。

次に、実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明の技術的思想の範囲は、これら実施例によっては限定されない。

[実施例1]

本実施例では、コージュライト製のハニカム担体の各セルの内表面に第1被覆層を形成し、この第1被覆層上に第2被覆層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒(1)とした。

第1被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーをハニカム担体上に被覆し、電気炉内において300℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Pdを担持したAl₂O₃、およびBaSO₄をボールミルで混合・粉碎して得た。Pdを担持したAl₂O₃は、Al₂O₃に対して、Pd元素に換算して2.1重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に電気炉内において300℃で3時間焼成することによって調製し

た。

第2被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーを第2被覆層上に被覆し、電気炉内において600℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Ce-Zr系複合酸化物であるCZY①にPtおよびRhを共存担持した粉末(a)、Zr-Ce系複合酸化物であるZCLNにPtおよびRhを共存担持した粉末(b)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得た。

粉末(a)は、組成が $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.48}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ であるCZY①に、ジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥させた後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。CZY①に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素およびRh元素に換算して、それぞれ1.1重量%および0.4重量%となるようにした。

粉末(b)は、組成が $\text{Zr}_{0.78}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_{1.97}$ のZCLNに、ジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。ZCLNに対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素およびRh元素に換算して、それぞれ1.5重量%および2.0重量%となるようにした。

排ガス浄化用触媒(1)には、ハニカム担体1リットルに対して、第1被覆層としてPd 1.5g、 Al_2O_3 70g、および BaSO_4 20gが、第2被覆層としてPt 1.75g、Rh 1.4g、CZY① 90g、ZCLN 50g、 Al_2O_3 50gがそれぞれ付着されている。

[実施例2]

本実施例では、コージュライト製のハニカム担体の各セルの内表面に第1被覆層を形成し、この第1被覆層上に第2被覆層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒(2)とした。

第1被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーをハニカム担体上に被

覆し、電気炉内において300℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Pdを担持した Al_2O_3 、 $BaSO_4$ 、およびCZY②をボールミルで混合・粉砕して得た。Pdを担持した Al_2O_3 は、 Al_2O_3 に対して、Pd元素に換算して3.0重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に電気炉内において300℃で3時間焼成することによって調製した。なお、CZY②は、組成が $Ce_{0.5}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.97}$ であるCe-Zr系複合酸化物である。

第2被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーを第2被覆層上に被覆し、電気炉内において600℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Ce-Zr系複合酸化物であるCZY②にPtおよびRhを共存担持した粉末(c)、Zr-Ce系複合酸化物であるZCLにPtおよびRhを共存担持した粉末(d)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得た。

粉末(c)は、CZY②にジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥させた後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。CZY②に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素およびRh元素に換算して、それぞれ1.0重量%および0.4重量%となるようにした。

粉末(d)は、組成が $Zr_{0.8}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}$ のZCLにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。ZCLに対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素及びRh元素に換算して、それぞれ1.5重量%及び2.0重量%となるようにした。

排ガス浄化用触媒(2)には、ハニカム担体1リットルに対して、第1被覆層としてPd 1.5 g、 Al_2O_3 50 g、CZY② 45 g、および $BaSO_4$ 20 gが、第2被覆層としてPt 1.5 g、Rh 1.3 g、CZY② 75 g、ZCL 50 g、 Al_2O_3 55 gがそれぞれ付着されている。

[実施例3]

本実施例では、コージェライト製のハニカム担体の各セルの内表面に第1被覆層を形成し、この第1被覆層上に第2被覆層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒(3)とした。

第1被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーをハニカム担体上に被覆し、電気炉内において300℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Pdを担持した Al_2O_3 、 $BaSO_4$ 、CZY③をボールミルで混合・粉碎して得た。Pdを担持した Al_2O_3 は、 Al_2O_3 に対して、Pd元素に換算して3.0重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に電気炉内において300℃で3時間焼成することによって調製した。なお、CZY③は、組成が $Ce_{0.39}Zr_{0.53}Y_{0.08}O_{1.96}$ であるCe-Zr系複合酸化物である。

第2被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーを第2被覆層上に被覆し、電気炉内において600℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Ce-Zr系複合酸化物であるCZY③にPtおよびRhを共存担持した粉末(e)、Zr-Ce系複合酸化物であるZCLにPtおよびRhを共存担持した粉末(f)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得た。

粉末(e)は、CZY③にジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥させた後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。CZY③に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素およびRh元素に換算して、それぞれ1.1重量%および0.4重量%となるようにした。

粉末(f)は、組成が $Zr_{0.64}Ce_{0.19}Pr_{0.17}O_{1.97}$ であるZCPにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。ZCLに対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素およびRh元素に換算して、それぞれ1.5重量%および2.0重量%となるようにした。

排ガス浄化用触媒(3)には、ハニカム担体1リットルに対して、第1被覆層とし

てPd 1.5 g、Al₂O₃ 50 g、CZY③ 10 g、およびBaSO₄ 20 gが、第2被覆層としてPt 1.75 g、Rh 1.4 g、CZY③ 90 g、ZCP 50 g、Al₂O₃ 40 gがそれぞれ付着されている。

[実施例 4]

本実施例では、実施例 2 で得た排ガス浄化用触媒(2)の第2被覆層の表層部に、Pt およびRhを共存担持して本実施例の排ガス浄化用触媒(4)とした。

第2被覆層の表層部へのPt およびRhの担持は、ジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において600℃で3時間焼成することにより行った。第2被覆層に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt 元素およびRh 元素に換算して、それぞれハニカム担体1リットル当たり0.5 gおよび0.1 gとなるようにした。

排ガス浄化用触媒(4)には、排気ガス浄化用触媒(2)の各成分に加えて、第2被覆層の表層部にPt 0.5 gおよびRh 0.1 gが共存担持されている。

[実施例 5]

本実施例では、コージェライト製のハニカム担体の各セルの内表面に第1被覆層および第2被覆層を形成し、第2被覆層の表層部にPtを単独で担持して本実施例の排ガス浄化用触媒(5)とした。

第1被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーをハニカム担体上に被覆し、電気炉内において300℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Pdを担持したAl₂O₃、BaSO₄、およびCZY②をボールミルで混合・粉砕して得た。Pdを担持したAl₂O₃は、Al₂O₃に対して、Pd 元素に換算して2.6重量%となるように硝酸Pd水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に電気炉内において300℃で3時間焼成することによって調製した。

第2被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーを第2被覆層上に被覆し、電気炉内において600℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、C e - Z r 系複合酸化物である C Z Y②に P t および R h を共存担持した粉末(g)、Z r - C e 系複合酸化物である Z C L N に P t および R h を共存担持した粉末(h)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得た。

粉末(g)は、C Z Y②にジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥させた後、電気炉内において 6 0 0 °C で 3 時間焼成することによって得た。C Z Y②に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、P t 元素および R h 元素に換算して、それぞれ 1 . 2 重量%および 0 . 1 3 重量%となるように

粉末(h)は、Z C L N にジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において 6 0 0 °C で 3 時間焼成することによって得た。Z C L N に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、それぞれ P t 元素および R h 元素に換算して、それぞれ 1 . 8 重量%および 0 . 6 重量%となるようにした。

第 2 被覆層の表層部への P t の担持は、P t 元素に換算して、ハニカム担体 1 リットル当たり 0 . 2 g となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において 6 0 0 °C で 3 時間焼成することにより行った。

排ガス浄化用触媒(5)には、ハニカム担体 1 リットルに対して、第 1 被覆層として P d 1 . 3 g、A l₂ O₃ 5 0 g、C Z Y② 4 5 g、および B a S O₄ 2 0 g が、第 2 被覆層として P t 1 . 8 g、R h 0 . 4 g、C Z Y② 7 5 g、Z C L N 5 0 g、および A l₂ O₃ 5 5 g がそれぞれ付着され、第 2 被覆層の表層部には P t 0 . 2 g が単独担持されている。

[実施例 6]

本実施例では、コージュライト製のハニカム担体の各セルの内表面に第 1 被覆層および第 2 被覆層をそれぞれ形成し、第 2 被覆層の表層部に R h を単独で担持して本実施例の排ガス浄化用触媒(6)とした。

第 1 被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーをハニカム担体上に被

覆し、電気炉内において300℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Pdを担持した Al_2O_3 、 $BaSO_4$ 、およびCZY②をボールミルで混合・粉砕して得た。Pdを担持した Al_2O_3 は、 Al_2O_3 に対して、Pd元素に換算して2.5重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に電気炉内において300℃で3時間焼成することによって調製した。

第2被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーを第2被覆層上に被覆し、電気炉内において600℃で3時間焼成することにより形成した。

スラリーは、CZY②にPtおよびRhが共存担持した粉末(i)、ZCLNにPtおよびRhが共存担持した粉末(j)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得た。

粉末(i)は、CZY②にジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥させた後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。CZY②に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素およびRh元素に換算して、それぞれ1.5重量%および0.13重量%となるようにした。

粉末(j)は、ZCLNにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において600℃で3時間焼成することによって得た。ZCLNに対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt元素およびRh元素に換算して、それぞれ2.0重量%および0.4重量%となるようにした。

第2被覆層の表層部へのRhの担持は、Rh元素に換算して、ハニカム担体1リットル当たり0.1gとなるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸してから乾燥した後、電気炉内において600℃で3時間焼成することにより行った。

排ガス浄化用触媒(6)には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはPd 1.0g、 Al_2O_3 40g、CZY② 20g、および $BaSO_4$ 20gが、第2被覆層にはPt 2.2g、Rh 0.3g、CZY② 80g、ZCLN 50g、 Al_2O_3 60gがそれぞれ付着され、第2被覆層の表層部にはRh 0.1gが

単独担持されている。

[比較例 1]

本比較例では、コージュライト製のハニカム担体の各セル内表面に第 1 被覆層を形成し、この第 1 被覆層上に第 2 被覆層を形成して本比較例の排ガス浄化用触媒(7)とした。

第 1 被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーをハニカム担体上に被覆し、電気炉内において 300℃で 3 時間焼成することにより形成した。

スラリーは、Pd を担持した CZ、 Al_2O_3 、および $BaSO_4$ をボールミルで混合・粉砕して得た。Pd を担持した CZ は、CZ に対して、Pd 元素に換算して 3.2 重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に電気炉内において 300℃で 3 時間焼成することによって調製した。なお、CZ は、組成が $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ の Ce-Zr 系複合酸化物である。

第 2 被覆層は、スラリーを調製した後に、このスラリーを第 2 被覆層上に被覆し、電気炉内において 600℃で 3 時間焼成することにより形成した。

スラリーは、CZ に Pt および Rh を共存担持した粉末(k)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得た。

粉末(k)は、CZ にジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、硝酸ロジウム水溶液を含浸してから乾燥させた後、電気炉内において 600℃で 3 時間焼成することによって得た。CZ に対するジニトロジアンミン白金溶液および硝酸ロジウム水溶液の含浸量は、Pt 元素および Rh 元素に換算して、それぞれ 2.0 重量%および 1.7 重量%となるようにした。

排ガス浄化用触媒(7)には、ハニカム担体 1 リットルに対して、第 1 被覆層として Pd 1.5 g、CZ 45 g、 Al_2O_3 50 g、および $BaSO_4$ 20 g が、第 2 被覆層として Pt 1.5 g、Rh 1.3 g、CZ 75 g、および Al_2O_3 75 g がそれぞれ付着されている。

[各触媒の性能評価]

以上に説明した実施例 1～6 および比較例 1 に係る排ガス浄化用触媒(1)～(7)に

について、下記の耐久試験を行った後に、HC 50%浄化温度およびCO-NO_xクロス点浄化率により排ガスの浄化性能を評価した。

(耐久試験)

本耐久試験は、実車に搭載した排気量4リッター・V型8気筒エンジンの片バンク（4気筒分）に、排ガス浄化用触媒に装着し、この排ガス浄化用触媒にエンジンからの排ガスを処理することにより行った。本耐久試験は、図1を参照して以下に説明するサイクルを1サイクル（30秒）とし、このサイクルを5760回繰り返して計48時間行った後、空燃比A/F=14.3、900℃で2時間アニーリングすることにより行なった。

各サイクルでは、0～5秒の間はフィードバック制御を行い、理論空燃比（A/F=14.6、ストイキ状態）に維持された混合気をエンジンに供給し、排ガス浄化用触媒の内部温度が850℃近辺となるようにした。

各サイクルの5～30秒の間は、フィードバック制御を行わなかった。

各サイクルの5～7秒の間は、燃料を過剰に噴射し、燃料リッチ（A/F=11.2）な混合気をエンジンに供給した。

各サイクルの7～28秒の間は、エンジンに燃料を過剰に供給しつつ、排ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで排ガス浄化用触媒（ハニカム担体）内部で過剰な燃料と二次空気を反応させて温度を上昇させた。この間の排ガス浄化用触媒中の排ガスの空燃比はストイキ状態よりもややリーン状態（A/F=14.8）とされており、触媒床内最高温度は、約1150℃であった。

各サイクルの28～30秒の間は、エンジンに過剰燃料を供給せずに排ガス浄化用触媒に2次空気を供給し、排ガスの状態をリーン状態とした。

排ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。燃料（ガソリン）にはリン化合物を添加し、排ガス中に含まれるリン元素によって触媒が被毒されるようにした。リン化合物の添加量は、48時間の耐久中に、リン元素に換算して816mgがリン元素が触媒に付着するように設定した。

(HC 50%浄化温度の測定)

本浄化温度の測定では、略ストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給し、この混合気の燃焼によって排出される排ガスの温度を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の割合で上昇させつつ排ガス浄化用触媒に供給した。排ガス浄化用触媒には、空間速度(SV)を $90000/\text{h}$ として排ガスを供給し、排ガス浄化用触媒で処理した排ガス中のHC濃度を測定した。このとき、排ガス中のHCが50%浄化されるときの温度をHC 50%浄化温度とした。

各実施例および比較例に係る排ガス浄化用触媒のHC 50%浄化温度の測定結果は、表1に示した。

なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバック制御によって略ストイキ状態とされているが、そのA/F値は 14.6 ± 1.0 である。

(CO-NO_x クロス点浄化率の測定)

本浄化率の測定では、混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつエンジンに供給し、これをエンジンで燃焼させたときの排ガスを排ガス浄化用触媒に供給した。そして、排ガス中のCOおよびNO_xが、排ガス浄化用触媒で浄化される割合をそれぞれ測定した。CO-NO_x クロス点浄化率は、COおよびNO_x 浄化される割合が一致するときの浄化率をとした。

各実施例および比較例に係る排ガス浄化用触媒のCO-NO_x クロス点浄化率の測定結果は、表1に示した。

本浄化率の測定は、エンジンを実際に自動車に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で行なった。また、排ガス浄化用触媒に供給される排ガスは、その温度が 460°C であり、その空間速度SVは $90000/\text{h}$ である。

Table.1

	触媒組成 (モノリス担体リットル当たりの担持重量)		CO-NOx クロスポイント 浄化率 (%)	HC50% 浄化温度 (°C)
	第1被覆層(g/l-cat)	第2被覆層(g/l-cat)		
実施例1	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (70) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(1.0-0.4)/CZY①(90) Al ₂ O ₃ (50) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCLN(50)	97.0	330
実施例2	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (50) CZY②(45) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY②(75) Al ₂ O ₃ (55) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50)	96.7	345
実施例3	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (50) CZY③(10) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(1.0-0.4)/CZY③(90) Al ₂ O ₃ (40) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCP(50)	98.0	340
実施例4	Pd(1.5)/Al ₂ O ₃ (50) CZY②(45) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY②(75) Al ₂ O ₃ (55) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50) (表層担持) Pt-Rh(0.5-0.1)	98.0	315
実施例5	Pd(1.3)/Al ₂ O ₃ (50) CZY②(45) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(0.9-0.1)/CZY②(75) Al ₂ O ₃ (55) Pt-Rh(0.9-0.3)/ZCLN(50) (表層担持) Pt(0.2)	94.0	340
実施例6	Pd(1.0)/Al ₂ O ₃ (40) CZY②(20) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(1.2-0.1)/CZY②(80) Al ₂ O ₃ (60) Pt-Rh(1.0-0.2)/ZCLN(50) (表層担持) Rh(0.1)	94.5	345
比較例A	Pd(1.5)/CZ(45) Al ₂ O ₃ (50) BaSO ₄ (20)	Pt-Rh(1.5-1.3)/CZ(75) Al ₂ O ₃ (75)	82.0	375

但し：

CZY①：Ce_{0.45}Zr_{0.48}Y_{0.07}O_{1.96}CZY②：Ce_{0.5}Zr_{0.45}Y_{0.05}O_{1.97}CZY③：Ce_{0.39}Zr_{0.53}Y_{0.08}O_{1.96}ZCLN：Zr_{0.78}Ce_{0.16}La_{0.02}Nd_{0.04}O_{1.97}ZCL：Zr_{0.80}Ce_{0.16}La_{0.04}O_{1.98}ZCP：Zr_{0.64}Ce_{0.19}Pr_{0.17}O_{1.97}CZ：Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂

以下、表 1 を参照しつつ、各実施例に係る排ガス浄化用触媒(1)～(6)の性能を検討する。

実施例 1 に係る排ガス浄化用触媒(1)は、第 1 被覆層において比較例 1 に係る排ガス浄化用触媒(7)と同量の P d を含んでいる。排ガス浄化用触媒(1)では P d を Al_2O_3 に担持させたのに対して、排ガス浄化用触媒(7)では P d を C Z に担持させている。その結果、排ガス浄化用触媒(1)は、排ガス浄化用触媒(7)に比べて、H C 50 % 浄化温度が低下し、また C O - N O_x クロスポイント浄化率が上昇している。

このことから、P d を Al_2O_3 に担持させて第 1 被覆層に含ませて排ガス浄化用触媒を構成すると、低温における触媒活性が改善され、排ガスの浄化性能が著しく向上することが分かる。

実施例 2 に係る排ガス浄化用触媒(2)は、実施例 1 の排ガス浄化用触媒(1)と同様に、第 1 被覆層において、P d を担持した Al_2O_3 アルミナを含んでおり、さらに C Z Y② (C e - Z r 系複合酸化物) を含んでいる。また、排ガス浄化用触媒(2)は、第 2 被覆層における P t および R h の含有量が排ガス浄化用触媒(1)よりも少ない。その結果、排ガス浄化用触媒(2)は、排ガス浄化用触媒(1)に比べて H C 50 % 浄化温度がやや上昇した。その一方、排ガス浄化用触媒(2)は、第 2 被覆層における P t、R h の使用量が排ガス浄化用触媒(1)よりも少ない状態 (P t の量が 1.75 g から 1.5 g に減少、R h が 1.4 g から 1.3 g に減少) でも、排ガス浄化用触媒(1)とほぼ同等の C O - N O_x クロスポイント浄化率が得られている。

このことから、第 1 被覆層に C Z Y② を含ませて排ガス浄化用触媒を構成すると、第 2 被覆層における P t、R h の使用量を少なくしても、有用な C O - N O_x クロスポイント浄化率が得られることが分かる。

実施例 3 に係る排ガス浄化用触媒(3)は、第 1 被覆層における C e - Z r 系複合酸化物の量を実施例 2 に係る排ガス浄化用触媒(1)よりも少なくし、第 2 被覆層における P t および R h の量を排ガス浄化用触媒(1)と同等としている。その結果、排ガス浄化用触媒(3)の C O - N O_x クロスポイント浄化率は、排ガス浄化用触媒(1)よりも向上している。

実施例 4 に係る排ガス浄化用触媒(4)は、実施例 2 に係る排ガス浄化用触媒(2)において、第 2 被覆層の表層部に P t および R h を担持させている。排ガス浄化用触媒(4)は、C O - N O_x クロスポイント浄化率に優れるばかりか、H C 5 0 % 浄化温度が低く、低温活性が著しく改善されている。

このことから、低温活性を向上させるためには、第 2 被覆層の表層部にプラチナやロジウムさせて排ガス浄化用触媒を構成するのが好ましいことが分かる。

また、第 2 被覆層の表層部に P t を単独で担持させた実施例 5 に係る排ガス浄化用触媒(5)、および R h を単独で担持させた実施例 6 に係る排ガス浄化用触媒(6)のいずれにおいても、排ガス浄化用触媒全体としての R h 量が少ないにもかかわらず、C O - N O_x クロスポイント浄化率および H C 5 0 % 浄化温度が十分に改善されている。

以上に説明してきたように、本発明に係る排ガス浄化触媒は、次の効果を発揮できる。

第 1 に、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、低温活性に優れる P d が、A l₂ O₃ に担持された状態で内層側である第 1 被覆層に存在する。このため、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、低温活性優れ、P d の活性を低下させる排ガス中の被毒成分の影響を受けにくい。また、本発明に係る排ガス浄化用触媒では、第 1 被覆層内に無機酸の B a 塩が含まれることがあるが、この場合にはさらに被毒成分の影響を低減させることができる。

第 2 に、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、高温に曝される第 2 被覆層において、高温での活性の高い P t および R h を含んでおり、これらが高温耐熱性および O S C に優れる担体である C e - Z r 系複合酸化物および Z r - C e 系複合酸化物に担持されている。その結果、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、高温における優れた耐久性および排ガスの浄化性能を発揮する。

第 3 に、本発明に係る排ガス浄化用触媒は、第 2 被覆層の表層部に P t や R h を担持した構成とすれば、さらに低温でも優れた触媒活性を発揮する。

請 求 の 範 囲

1. 耐熱性支持担体上に第1被覆層が形成され、この第1被覆層上に第2被覆層が形成された排ガス浄化用触媒であって、

第1被覆層は、パラジウムが担持されたアルミナを含んでおり、

第2被覆層は、プラチナおよびロジウムが共存担持されたCe-Zr系複合酸化物と、この複合酸化物とは組成が異なるとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたZr-Ce系複合酸化物と、を含んでいることを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

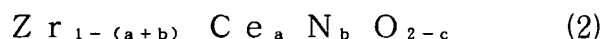
2 Ce-Zr系複合酸化物は、下記一般式(1)、



で表され、かつ、

式(1)において、MはCeおよびZr以外の希土類元素またはアルカリ土類金属元素であり、zはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.25 \leq 1 - (x + y) < 1.0$ 、 $0 < x < 0.55$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ であり、

Zr-Ce系複合酸化物は、下記一般式(2)、



で表され、かつ、

式(2)において、NはCeおよびZr以外の希土類元素またはアルカリ土類金属元素であり、zはNの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.55 \leq 1 - (a + b) < 1.0$ 、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ である、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

3. 第2被覆層の表層部にはさらに、プラチナおよびロジウムが共存担持されている、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

4. 第2被覆層の表層部にはさらに、プラチナおよびロジウムのうち的一方が単独担持されている、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

5. 第1被覆層にはさらに、無機酸のバリウム塩が含まれている、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

6. 第1被覆層におけるアルミナ量およびパラジウム量は、それぞれ耐熱性支持担体1リットル当たり、30～100gおよび0.5～8.0gである、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

7. Ce-Zr系複合酸化物に対するプラチナおよびロジウムの総担持量は、耐熱性支持担体1リットル当たり、0.3～3.0gであり、

Zr-Ce系複合酸化物に対するプラチナおよびロジウムの総担持量は、耐熱性支持担体1リットル当たり、1.0～3.0gである、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

8. 第2被覆層の表層部におけるプラチナおよびロジウムの総担持量は、耐熱性支持担体1リットル当たり、0.05～2.0gである、請求項3または4に記載の排ガス浄化用触媒。

9. 第1被覆層にはさらに、貴金属が担持されていないCe-Zr系複合酸化物が含まれている、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

10. 第2被覆層にはさらに、貴金属が担持されていないアルミナが含まれている、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

要 約

本発明は、耐熱性支持担体上に第 1 被覆層が形成され、この第 1 被覆層上に第 2 被覆層が形成された排ガス浄化用触媒に関する。

第 1 被覆層は、パラジウムが担持されたアルミナを含んでいる。

第 2 被覆層は、プラチナおよびロジウムが共存担持された C e - Z r 系複合酸化物と、この複合酸化物とは組成が異なるとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持された Z r - C e 系複合酸化物と、を含んでいる。

2023-03-03 14:00:00

FIG.1

